

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Mai 2001 (03.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/30922 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09D 5/00** (74) Anwalt: **BARZ, Peter**; Kaiserplatz 2, 80803 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/10589** (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Oktober 2000 (27.10.2000) (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch** (Veröffentlicht:  
— *Ohne internationales Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.*

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität: 199 52 040.2 28. Oktober 1999 (28.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH** [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43, 66123 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MENNIG, Martin** [DE/DE]; Mittelstrasse 5, 66287 Quierschied (DE). **OLIVEIRA, Peter, W.** [DE/DE]; Nauwieser Strasse 40, 66111 Saarbrücken (DE). **SCHMIDT, Helmut** [DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).



(54) Title: SUBSTRATE COMPRISING AN ABRASION-RESISTANT DIFFUSION BARRIER LAYER SYSTEM

(54) Bezeichnung: SUBSTRAT MIT EINEM ABRIEFESTEN DIFFUSIONSSPERRSCHICHTSYSTEM

**WO 01/30922 A2**

(57) Abstract: The invention relates to a substrate, comprising an abrasion-resistant diffusion barrier layer system. Said system consists of a hard base layer which contains a coating composition based on compounds that can be thermally or photochemically cured to a polymer or compounds that can be polymerized and a nanostructured cover layer which can be obtained by the application of a nanoscalar mass containing sol and/or solid particles to the base layer that still has reactive surface groups and by subsequent thermal treatment or curing. The coating system is characterised by a high resistance to abrasion and a diffusion barrier action and is particularly suitable for use as a protective layer for synthetic substrates.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Substrat mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem beschrieben, umfassend eine harte Grundsicht, die eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen enthält, und eine nanostrukturierte Decksicht, die erhältlich ist durch Auftragen einer nanoskaligen Sol- und/oder Feststoffteilchen enthaltenden Masse auf die noch reaktive Oberflächengruppen aufweisende Grundsicht und anschließende Wärmebehandlung oder Härtung. Das Beschichtungssystem zeichnet sich aus durch gute Abriebfestigkeit und Diffusionssperrwirkung. Es eignet sich insbesondere als Schutzschicht für Kunststoffsubstrate.

## SUBSTRAT MIT EINEM ABRIEFESTEN DIFFUSIONSSPERRSCHICHTSYSTEM

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem versehenes Substrat, bei dem das Beschichtungssystem eine harte Grundschicht und mindestens eine nanostrukturierte, d.h. Nanophasen enthaltende Deckschicht umfaßt, sowie ein Verfahren zur Herstellung des mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem versehenen Substrats.
- 10 Die Beschichtung von Substraten mit Schichten mit besonderen physikalischen Eigenschaften, wie z.B. hohem Brechwert, hoher Abriebfestigkeit, einem Schutz vor dem Eindiffundieren von Substanzen, z.B. Gasen aus der Atmosphäre oder Wasser, ist insbesondere bei Substraten, die thermisch nicht belastet werden können, ein großes Problem, da eine hermetische Abdichtung ohne eine thermische Verdichtung zu rein 15 anorganischen Schichten äußerst schwierig zu erreichen ist. Selbst bei aufgesputterten Schichten ist die Defekthäufigkeit und die pin-hole-Häufigkeit so groß, daß von einer hermetischen Abdichtung nicht gesprochen werden kann. In vielen Fällen reichen jedoch solche Schichten aus, d.h. es wird zwar keine hermetische Abdichtung erreicht, aber es wird eine ausreichend feste Oberfläche erhalten.
- 20 Anderseits führen naßchemisch erhaltene Beschichtungen, bei denen aus einer Lösungsmittelphase beschichtet wird, zu in der Regel sehr offenen Strukturen (Polymere mit hohen freien Volumina), wobei bei Teilchen enthaltenden Systemen mit Zwickeln zu rechnen ist, durch die Gasdiffusion und Stofftransportaustausch erfolgen können. Daher 25 ist es auch nicht möglich, mit solchen Systemen ohne eine Verdichtung bei hohen Temperaturen eine gute Abdichtung zu erhalten.
- Selbst anorganisch-organische Kompositsysteme sind nicht in der Lage, ohne zusätzliche anorganische Sputterschichten ausreichend abzudichten. Die Abriebfestigkeit 30 solcher Schichten ist zwar gegenüber typischen Kunststoffen, wie PC und PMMA, deutlich erhöht, aber für viele Zwecke (z.B. Verscheibungen) nicht ausreichend.

Dünne Schichten unter 1 µm können in der Regel über Gasphasen-Abscheidungsverfahren, aber auch über Sol-Gel-Prozesse hergestellt werden. Bei Gasphasen-Abscheidungsverfahren ist es möglich, auch rein anorganische Schichten 5 herzustellen. Rein anorganische Schichten sind, wenn sie porenfrei hergestellt werden können, auch schon in sehr dünnen Schichten hermetisch abriegelnd, d.h. Stoffe, wie Gase oder Wasser, können nicht eindiffundieren. Dies hängt mit der Dichte des Netzwerkes zusammen, das keine freien Volumina besitzt, wie dies bei organischen Polymeren der Fall ist. Außerdem weisen sie keine ausreichende Flexibilität auf, um 10 Gasmolekülen den Durchtritt zu gewähren.

Anorganische Sol-Gel-Materialien haben nach dem Abscheidevorgang eine relativ niedrige theoretische Dichte, d.h. es liegt keine dichte Packung vor, da durch die Wechselwirkung der Solpartikel bzw. Solmoleküle eine hohe Packungsdichte verhindert 15 wird. Die Wechselwirkungen kommen durch dipolare Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrücken oder chemische Bindungen zustande und verhindern, daß eine Relaxation bei niedrigen Temperaturen stattfindet. Die typischen Packungsdichten solcher Schichten liegen zwischen 5 und 25% der theoretischen Dichte.

20 Während beim Auftrag solcher Schichten auf keramische und glasartige Werkstoffe durch die Anwendung hoher Temperaturen eine nachträgliche Verdichtung möglich ist, ist dies beim Auftrag auf Polymersubstrate nicht möglich. Typische Verdichtungstemperaturen von anorganischen Systemen liegen zwischen 450 und 1000°C und solche Prozesse sind daher für Polymere ungeeignet. Weiter gelingt es zwar 25 mit den obengenannten Systemen relativ dünne Schichten auf Polymersubstraten zu erhalten, aber es ergibt sich eine außerordentlich niedrige mechanische Beständigkeit und eine geringe Kratzfestigkeit. Dies ist insbesondere für in der Optik verwendete transparente Schichten ein Problem, da dort häufig sehr dünne Schichtdicken erforderlich sind.

30 Die erfindungsgemäße Aufgabe bestand deshalb darin, ein abriebfestes Diffusionssperrschichtsystem bereitzustellen, bei dem eine Beschichtung aus dünnen Schichten mit hoher mechanischer Festigkeit und erhöhter Diffusionssperrwirkung

vorliegt. Insbesondere sollte dies erreicht werden, ohne daß eine Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen (z.B. einer Verdichtung der Schichten bei 450°C bis 1000°C) erforderlich ist, so daß das Beschichtungssystem auch für Substrate geeignet ist, die solchen hohen Temperaturen nicht ausgesetzt werden können. Weiter sollten auch transparente

5 Schichten möglich sein, so daß beschichtete Substrate mit den oben genannten Eigenschaften erhalten werden können, die für optische Anwendungen geeignet sind.

Die beschichteten Substrate sollten weiter über ein naßchemisches Verfahren realisierbar sein.

10 Die erfindungsgemäße Aufgabe konnte überraschenderweise durch ein Substrat mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem gelöst werden, das umfaßt

eine harte Grundsicht, die eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren

15 Verbindungen enthält, und

eine nanostrukturierte Decksicht, die erhältlich ist durch Auftragen einer nanoskalige Sol- und/oder Feststoffteilchen enthaltenden Masse auf die noch reaktive Oberflächengruppen aufweisende Grundsicht und anschließende Wärmebehandlung oder

20 Härtung.

Die harte Grundsicht enthält eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen. Bei den härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen handelt es sich

25 um anorganische, organische modifizierte anorganische oder rein organische Verbindungen oder Monomere, wobei natürlich auch Mischungen davon eingesetzt werden können. Bevorzugt werden organisch modifizierte anorganische Verbindungen oder Mischungen von organisch modifizierten anorganischen Verbindungen und anorganischen Verbindungen verwendet, wobei im letzteren Fall bevorzugt mindestens

30 40 Mol.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Mol.-% organisch modifizierter anorganischer Verbindungen enthalten sind. Insgesamt sind bevorzugt mindestens 20 Mol.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Mol.-%, aller eingesetzten

polymerisierbaren oder härtbaren Verbindungen organische Verbindungen und/oder organisch modifizierte anorganische Verbindungen.

Unter Polymerisation werden hier alle üblichen Polymerisationsreaktionen, wie 5 radikalische Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition, verstanden. Hierzu gehört insbesondere auch die beim später erläuterten Sol-Gel-Verfahren stattfindende (Poly)kondensation der hydrolysierbaren Verbindungen. Bei den dabei entstehenden Kondensaten handelt es sich dementsprechend ebenfalls um Polymere. Unter Härtung (Vernetzung) wird insbesondere die Verknüpfung zu einem dreidimensionalen Netzwerk 10 verstanden. Hierzu gehört auch die Kondensation von hydrolysierbaren Verbindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Die Verbindungen können in der Beschichtungszusammensetzung als Monomere enthalten sein, es kann sich aber auch um bereits zumindest teilweise polymerisierte oder vernetzte Oligomere oder (Pre)polymere handeln. In den Beschichtungszusammensetzungen, die anorganische 15 oder organisch modifizierte anorganische Verbindungen umfassen, können diese dann z.B. bereits teilweise hydrolysiert und/oder kondensiert vorliegen.

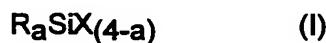
Bevorzugt handelt es sich bei der Beschichtungszusammensetzung auf Basis von 20 thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen um eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von Verbindungen von Glas- und/oder Keramik-bildenden Elementen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich insbesondere um hydrolysierbare und kondensierbare Verbindungen. Die Beschichtungszusammensetzung wird aus diesen Verbindungen bevorzugt nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten. Beispiele für Glas- und/oder Keramik-bildende Elemente 25 sind die Elemente der Gruppen 3 bis 6 und 12 bis 15 des Periodensystems oder die Lanthaniden-Elemente. Bei diesen Elementen handelt es sich vorzugsweise um solche von Si, Al, B, Pb, Sn, Ti, Zr, V und Zn, insbesondere solche von Si, Al, Ti und Zr, oder Mischungen davon. Es können aber auch Verbindungen anderer Elemente eingesetzt werden, insbesondere solche von Elementen der Gruppen 1 und 2 des Periodensystems 30 (z.B. Na, K, Ca und Mg) oder der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems (z.B. Mn, Fe, Co und Ni). Vorzugsweise machen Verbindungen der soeben genannten Elemente aber nicht mehr als 20 und insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% der insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren monomeren Verbindungen aus.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Beschichtungszusammensetzung um eine nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltene Beschichtungszusammensetzung auf Basis von organisch modifizierten anorganischen Verbindungen, insbesondere Silanverbindungen.

5 Insbesondere werden hydrolysierbare Silanverbindungen eingesetzt, wobei bevorzugt zumindest ein Teil der hydrolysierbaren Silanverbindungen mindestens einen nicht hydrolysierbaren Substituenten aufweist. Beispielweise umfaßt eine bevorzugte Beschichtungszusammensetzung ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhältliches Polykondensat auf Basis von

10

(A) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



15 worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 40 Stoffmengen-% der Silane a größer 0 ist, oder einem davon abgeleiteten Oligomer, und

20

(B) gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von Glas- oder Keramikbildenden Elementen.

In der allgemeinen Formel (I) sind die hydrolysierbaren Gruppen X, die gleich oder 25 voneinander verschieden sein können, beispielsweise Wasserstoff oder Halogen (F, Cl, Br oder I), Alkoxy (vorzugsweise C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, wie z.B. Phenoxy), Acyloxy (vorzugsweise C<sub>1-6</sub>-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy), Alkylcarbonyl (vorzugsweise C<sub>2-7</sub>-Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl), Amino, Monoalkylamino oder 30 Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Bei den nicht hydrolysierbaren Resten R, die gleich oder voneinander verschieden sein können, kann es sich um nicht hydrolysierbare Reste R mit einer funktionellen Gruppe oder ohne eine funktionelle Gruppe handeln.

- 5 Der nicht hydrolysierbare Rest R ist beispielsweise Alkyl (vorzugsweise C<sub>1</sub>-8-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl und t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl oder Cyclohexyl), Alkenyl (vorzugsweise C<sub>2</sub>-6-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (vorzugsweise C<sub>2</sub>-6-Alkinyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (vorzugsweise C<sub>6</sub>-10-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl). Die Reste R und X
- 10 können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, wie z.B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

Spezielle Beispiele für die funktionellen Gruppen des Restes R sind die Epoxy-, Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, Amid-, Carboxy-, Vinyl-,  
15 Acryloxy-, Methacryloxy-, Cyano-, Halogen-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, und Phosphorsäuregruppe. Diese funktionellen Gruppen sind über Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Die genannten Brückengruppen leiten sich z.B. von den oben genannten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylresten ab. Die Reste R mit einer  
20 funktionellen Gruppe enthalten vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Natürlich kann der Rest R auch mehr als eine funktionelle Gruppe aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden hydrolysierbare Silane mit einer  
25 funktionellen Gruppe, insbesondere mit den obengenannten funktionellen Gruppen, bevorzugt Epoxygruppen, wie einer Glycidyl- oder Glycidyloxygruppe, oder (Meth)acryloxygruppen, eingesetzt. Es handelt sich insbesondere um Silane der allgemeinen Formel (I), wobei X vorzugsweise C<sub>1</sub>-4-Alkoxy und besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy ist, und R ein Glycidyloxy-(C<sub>1</sub>-6)-alkylen-Rest oder ein  
30 (Meth)acryloxy-(C<sub>1</sub>-6)-alkylen-Rest ist, wobei (C<sub>1</sub>-6)-Alkylen z.B. für Methylen, Ethylen, Propylen oder Butylen steht. Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare hydrolysierbare Silane können z.B. der EP-A-195493 entnommen werden. Wegen der

leichten Zugänglichkeit werden  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-(Meth)acryloxypropyl-tri-(m)ethoxysilan und 3-(Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzt. (Meth)acryl steht für Methacryl oder Acryl.

5

Sofern oben genannte Silane mit einem nicht hydrolysierbaren Substituenten mit Epoxygruppe eingesetzt werden, wird bevorzugt ein Härtungskatalysator verwendet, der ausgewählt ist aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkonium oder Aluminium. Dieser Härtungskatalysator wirkt insbesondere als Katalysator für die Epoxid-Epoxid- bzw.

10 Polyol-Epoxid-Vernetzung. Der Härtungskatalysator wird in den entsprechenden Zusammensetzungen im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,6 Mol pro Mol Epoxidgruppe der hydrolysierbaren Silane zugegeben. Bevorzugt sind Mengen im Bereich von 0,02 bis 0,4 und insbesondere 0,05 bis 0,3 Mol Härtungskatalysator pro Mol Epoxidgruppe.

15

Bei der Lewis-Base handelt es sich vorzugsweise um eine Stickstoffverbindung. Derartige Stickstoffverbindungen können z.B. ausgewählt werden aus N-Heterocyclen, Aminogruppen-haltigen Phenolen, polycyclischen Aminen und Ammoniak (vorzugsweise als wäßrige Lösung). Konkrete Beispiele hierfür sind 1-Methylimidazol,

20 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)phenol, 2,4,6-Tris(N,N-dimethylaminomethyl)phenol und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen. Besonders bevorzugt unter diesen Verbindungen ist 1-Methylimidazol. Eine weitere Klasse von stickstoffhaltigen Lewis-Basen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind hydrolysierbare Silane, die über mindestens einen nicht hydrolysierbaren Rest verfügen, der mindestens eine primäre, 25 sekundäre oder tertiäre Aminogruppe umfaßt.

Bei den Alkoholaten von Ti, Zr oder Al handelt es vorzugsweise sich um ein solche der allgemeinen Formel (II)

30

$$M(OR'')_m \quad (II)$$

worin M für Ti, Zr oder Al steht, R<sup>m</sup> eine Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl) oder eine Alkylenoxyalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowohl für die Alkylen- als auch die Alkyleinheit (z. B. Methylen, Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen und 1,4-Butylen für die Alkyleneinheit und die vorstehend für die Alkylgruppe genannten Beispiele für die Alkyleinheit) darstellt und m 4 (M = Ti, Zr) oder 3 (M = Al) ist. Bevorzugte Härtungskatalysatoren sind Al(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (Aluminiumtributoxyethanolat), wobei die Butylgruppe vorzugsweise eine n-Butylgruppe ist, Aluminium-sek.-butylat und Mischungen von Aluminiumtributoxyethanolat und Aluminium-sek.-butylat. Für weitere 5 Einzelheiten wird auf die DE-A-4338361 verwiesen.

10

Sofern oben genannte Silane mit einem nicht hydrolysierbaren Substituenten mit einer funktionellen Gruppe eingesetzt werden, können auch andere hydrolysierbare Verbindungen von Glas- oder Keramik-bildenden Elementen zusammen mit dem 15 hydrolysierbaren Silan mit funktioneller Gruppe eingesetzt werden, wobei die Menge der anderen hydrolysierbaren Verbindungen 80 Mol-%, und insbesondere 60 Mol-%, bezogen auf die insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen, bevorzugt nicht übersteigt. Bevorzugt sind mindestens 10 und besonders bevorzugt mindestens 20 Mol-% aller eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen die anderen hydrolysierbaren Verbindungen, 20 die von der bzw. den hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einer funktionellen Gruppe an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten verschieden sind.

Als weitere Komponente kann insbesondere bei Beschichtungszusammensetzungen auf Basis von hydrolysierbaren Silanverbindungen mit einer Epoxidgruppe ein organisches 25 Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe oder Mischungen davon eingesetzt werden. Bei diesen organischen Monomeren, Oligomeren oder Polymeren mit Epoxidgruppen handelt es sich z. B. um an sich bekannte Verbindungen, die nach dem Stand der Technik als Epoxidharze, Gießharze und als Epoxyreaktivverdünner eingesetzt werden.

30

Bei den weiteren hydrolysierbaren Verbindungen von Glas- oder Keramik-bildenden Elementen können Verbindungen aller oben erläuterten Glas- oder Keramik- bildenden Elemente verwendet werden. Als Beispiele für die hydrolysierbaren Gruppen dieser

Verbindungen kann auf die in Formel (I) aufgeführten Beispiele für X verwiesen werden. Bevorzugte Beispiele sind die Verbindungen der Formel (II) und die in der DE-A-4338361 aufgeführten Verbindungen H. Die Verbindungen können auch neben den hydrolysierbaren Gruppen nicht hydrolysierbare Gruppen aufweisen. Dies ist aber außer für Si nicht

5 bevorzugt. Als Beispiele kann ebenfalls auf die in Formel (I) aufgeführten Beispiele für R verwiesen werden. Bevorzugt sind nicht mehr als 70 Mol.-%, insbesondere nicht mehr als 50 Mol.-% aller hydrolysierbaren Verbindungen Verbindungen von Glas- oder Keramikbildenden Elementen, die nicht Si sind.

10 Außerdem können als hydrolysierbare Verbindungen, zusätzlich oder allein, beispielsweise ein oder mehrere hydrolysierbare Siliciumverbindungen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Rest eingesetzt werden, der 5 bis 30 Fluoratome an Kohlenstoffatome gebunden aufweist, die gegebenenfalls durch mindestens zwei Atome von Si getrennt sind, zugegeben werden. Als hydrolysierbare Gruppen können dabei z.B. solche eingesetzt 15 werden, wie sie in Formel (I) für X angegeben sind. Derartige Silane werden in der DE 41 18 184 detailliert beschrieben. Diese fluorierten Silane werden, falls gewünscht, im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,2 bis 10 und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren Verbindungen, eingesetzt.

20 Neben den anorganischen oder organisch modifizierten anorganischen Verbindungen kann die Beschichtungszusammensetzung auch auf rein organischen Verbindungen (Monomeren) basieren. Gegebenenfalls kann die thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbare oder polymerisierbare Verbindung teilweise oder vollständig 25 durch ein entsprechendes Polymer ersetzt werden. Dieses Polymer auf Basis organischer Verbindungen weist bevorzugt noch reaktive Gruppen auf, über die eine weitere Polymerisation oder eine Härtung erfolgen kann. Sofern die Beschichtungszusammensetzung nur auf diesen Polymeren auf Basis organischer Verbindungen basiert, ist es notwendig, daß die reaktiven Gruppen vorliegen. Bei den einsetzbaren organischen Monomeren und Polymeren handelt es sich z.B. um die 30 üblichen aus dem Stand der Technik bekannten Monomere und Lacksysteme, wie sie z.B. in Ullmanns, Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 15, 4. Aufl., 1978, S. 589 ff. beschrieben sind.

Spezielle Beispiele für polymerisierbare Monomere, die eine rein organische Polymermatrix ergeben, sind (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureester, (Meth)acrylnitril, Styrol und Styrolderivate, Alkene (z. B. Ethylen, Propylen, Buten, Isobuten), halogenierte

- 5 Alkene (z. B. Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid), Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylcarbazol und Gemische derartiger Monomere. Auch mehrfach ungesättigte Monomere können angewandt werden, z. B. Butadien und Ethyldimethacrylat.
- 10 Als entsprechende Polymere eignen sich beliebige bekannte Kunststoffe, z. B. Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyolefine, Polystyrol, Polyamide, Polyimide, Polyvinylverbindungen, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat und entsprechende Copolymeren, z. B. Poly(ethylen-vinylacetat), Polyester, z. B. Polyethylenterephthalat oder Polydiallylphthalat, Polyarylate, Polycarbonate, Polyether, z. B. Polyoxymethylen, Polyethylenoxid oder Polyphenylenoxid, Polyetherketone, Polysulfone, Polyepoxide und Fluorpolymere, z. B. Polytetrafluorethylen. Vorzugsweise werden transparente Polymere oder entsprechende Monomere angewandt.
- 15 20 In einer bevorzugten Ausführungsform werden vernetzbare Beschichtungssysteme auf Basis von organischen Monomeren oder entsprechenden Polymeren eingesetzt. Diese können auf den oben genannten Polymeren basieren. Auch hierbei handelt es sich um die üblichen aus dem Stand der Technik bekannten Systeme, die z.B. in der oben genannten Literaturstelle von Ullmann aufgeführt werden. Konkrete Beispiele sind Acrylharze, 25 Alkydharze, Polyesterharze (z. B. Vernetzung über Aminoplaste), Polyurethanharze und Epoxidharze und die entsprechenden Monomer-Systeme.

- Der Beschichtungszusammensetzung auf Basis der thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen können daneben weitere 30 auf dem Gebiet der Beschichtungstechnik bekannte Additive zugegeben werden. Beispiele sind Lösungsmittel, Vernetzungsmittel, Gleitmittel, nanoskalige Feststoffteilchen, Polymerisationsinitiatoren, Photosensibilisatoren oder Verlaufsmittel. Beispiele

für Gleitmittel sind Tenside, Fluorsilane oder Graphit. Bezuglich der einsetzbaren nanoskalige Feststoffteilchen kann auf die nachstehende Erläuterung verwiesen werden.

Da der Auftrag der Beschichtungszusammensetzung auf das Substrat üblicherweise naßchemisch erfolgt, enthält die Beschichtungszusammensetzung bevorzugt ein Lösungsmittel. Dabei handelt es sich um die üblichen auf dem Gebiet der Beschichtung eingesetzten Lösungsmittel. Beispiele für geeignete Lösemittel, insbesondere hinsichtlich der eine organisch modifizierte anorganische Matrix bildenden Verbindungen, sind Alkohole, vorzugsweise niedere aliphatische Alkohole (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkohole), wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, i-Propanol und 1-Butanol, Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether, oder Monoether von Diolen, wie Ethylenglycol oder Propylenglycol, mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen, Amide, wie Dimethylformamid, und deren Gemische: Beispiele für hochsiedende Lösemittel sind Triethylenglycol, Diethylenglycoldiethylether und Tetraethylenglycoldimethylether. Bezuglich weiterer Lösungsmittel, insbesondere hinsichtlich für eine organische Matrix bildende Verbindungen, sie wiederum auf oben genannte Literaturstelle von Ullmann verwiesen.

Die Beschichtungszusammensetzung kann Vernetzungsmittel enthalten. Die Vernetzungsmittel enthalten mindestens zwei reaktive Gruppen, die mit den in der Beschichtungszusammensetzung enthaltenen funktionellen Gruppen reagieren können. Die Art der Vernetzungsmittel richtet sich natürlich nach den in der Beschichtungszusammensetzung vorhandenen funktionellen Gruppen. Die Auswahl der geeigneten Vernetzungsmittel ist dem Fachmann geläufig. Beispielsweise können bei Epoxid-haltigen Beschichtungszusammensetzungen Vernetzungsmittel mit anorganischen oder organischen Gruppen mit reaktionsfähigem Wasserstoff, z.B. Amin-, Isocyanat- oder Hydroxylgruppen, verwendet werden.

Einsetzbare Polymerisationsinitiatoren sind Photoinitiatoren und thermische Polymerisationskatalysatoren, die in Abhängigkeit von der eingesetzten Zusammensetzung ausgewählt werden und dem Fachmann bekannt sind. Beispiele sind radikalische Photostarter, radikalische Thermostarter, kationische Photostarter, kationische Thermostarter und beliebige Kombinationen derselben.

Konkrete Beispiele für einsetzbare radikalische Photostarter sind Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure® 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom 5 Irgacure®-Typ; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck); Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzildimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberon. Beispiele für radikalische Thermostarter sind u.a. organische Peroxide 10 in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Alkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden sowie Azo-Verbindungen. Als konkrete Beispiele wären hier insbesondere Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril zu nennen. Ein Beispiel für einen kationischen Photostarter ist 15 Cyracure® UVI-6974, während ein bevorzugter kationischer Thermostarter 1-Methylimidazol ist.

Eine photochemische Härtung kann nach üblichen Verfahren, z.B. mittels UV-Strahlung, 20 erfolgen. Des weiteren können auch weitere übliche Härtungsverfahren, wie Elektronenstrahl-Härtung und Laserhärtung durchgeführt werden.

Diese Polymerisationsinitiatoren werden in den üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen (z.B. 0,01 - 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 - 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt an Beschichtungszusammensetzung), eingesetzt. Selbstverständlich kann auch ohne Polymerisationsinitiator gearbeitet werden, wenn dieser nicht 25 erforderlich ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Beschichtungszusammensetzung nach dem Sol-Gel-Verfahren aus hydrolysierbaren Verbindungen erhalten. Dabei werden die hydrolysierbaren Verbindungen mit Wasser, gegebenenfalls durch Erwärmung oder 30 saure oder basische Katalyse, hydrolysiert und teilweise kondensiert. Es können stöchiometrische Mengen Wasser, aber auch geringere oder größere Mengen verwendet werden. Das sich bildende Sol kann vom Fachmann durch geeignete Parameter, z.B. Kondensationsgrad, Lösungsmittel oder pH-Wert, ohne weiteres auf die für die

Beschichtungszusammensetzung gewünschte Viskosität eingestellt werden. Die Beschichtungszusammensetzung wird bevorzugt in Form eines Sols für die Beschichtung verwendet. Weitere Einzelheiten zum Sol-Gel-Verfahren können z.B. W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, 2. Aufl., Verlag Chemie, 1968, entnommen werden.

5

Bevorzugt einsetzbare Beschichtungszusammensetzungen finden sich z.B. in der EP-A-0 607 213 oder in der DE-A-4338361 auf die vollinhaltlich Bezug genommen wird.

- 10 Die nanostrukturierte Deckschicht enthält Nanophasen, z.B. in Form von nanoskaligen Sol- und/oder Feststoffteilchen. Dabei handelt es sich insbesondere um nanoskalige anorganische Sol- und/oder Feststoffteilchen, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sind.
- 15 Bei den nanoskaligen Sol- und/oder Feststoffteilchen handelt es sich um Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße (einem mittleren Teilchendurchmesser) von nicht mehr als 1000 nm, bevorzugt nicht mehr als 200 nm, bevorzugter nicht mehr als 100 nm, und insbesondere nicht mehr als 70 nm. Ein besonders bevorzugter Teilchengrößenbereich liegt bei 1 bis 100 nm, insbesondere 5 bis 50 nm.
- 20 Die nanoskaligen (anorganischen) Sol- und/oder Feststoffteilchen können aus beliebigen Materialien bestehen, vorzugsweise bestehen sie jedoch aus Metallen und insbesondere aus Metallverbindungen wie beispielsweise (gegebenenfalls hydratisierten) Oxiden wie ZnO, CdO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O,
- 25 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> oder WO<sub>3</sub>; Chalkogeniden wie beispielsweise Sulfiden (z.B. CdS, ZnS, PbS und Ag<sub>2</sub>S), Seleniden (z.B. GaSe, CdSe und ZnSe) und Telluriden (z.B. ZnTe oder CdTe), Halogeniden wie AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI<sub>2</sub> und PbI<sub>2</sub>; Carbidien wie CdC<sub>2</sub> oder SiC; Arseniden wie AlAs, GaAs und GeAs; Antimoniden wie InSb; Nitriden wie BN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; Phosphiden wie GaP, InP, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> und
- 30 Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>; Phosphaten, Silikaten, Zirkonaten, Aluminaten, Stannaten und den entsprechenden Mischoxiden (z.B. Indium-Zinn-Oxiden (ITO) und solchen mit Perowskitstruktur wie BaTiO<sub>3</sub> und PbTiO<sub>3</sub>).

Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten nanoskaligen anorganischen Sol- und/oder Feststoffteilchen um solche von Oxiden, Sulfiden, Seleniden und Telluriden von Metallen und Mischungen derselben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden 5 nanoskalige Teilchen von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (in allen Modifikationen, insbesondere als Böhmit,  $\text{AlO(OH)}$ ) sowie Mischungen derselben.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen Feststoffteilchen kann auf übliche Weise erfolgen, z.B. durch Flammpyrolyse, Plasmaverfahren, 10 Gasphasenkondensationsverfahren, Kolloidtechniken, Präzipitationsverfahren, Sol-Gel-Prozesse, kontrollierte Nucleations- und Wachstumsprozesse, MOCVD-Verfahren und (Mikro)emulsionsverfahren. Diese Verfahren sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Insbesondere können z.B. Metalle (beispielsweise nach der Reduktion 15 auch Fällungsverfahren), keramische oxidische Systeme (durch Präzipitation aus Lösung), aber auch salzartige oder Mehrkomponentensysteme herangezogen werden. Zu den salzartigen oder Mehrkomponentensystemen zählen auch Halbleitersysteme.

Die nanoskaligen Sol- und/oder Feststoffteilchen können als solche oder in oberflächenmodifizierter Form eingesetzt werden. Im allgemeinen ist der Einsatz von mit 20 polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen versehenen nanoskaligen Sol- und/oder Feststoffteilchen bevorzugt, insbesondere bei nanoskaligen Sol- und/oder Feststoffteilchen aus  $\text{SiO}_2$  können aber auch ohne Oberflächenmodifizierung sehr gute Resultate erzielt werden. Hierfür können z.B. handelsübliche Kieselsäureprodukte, z.B. Kieselsole, wie die Levasile® der Bayer AG, oder pyrogene Kieselsäuren, z.B. die 25 Aerosil-Produkte von Degussa, verwendet werden. Die nicht-oberflächenmodifizierten Teilchen können aber auch *in situ* hergestellt werden.

Die Herstellung der mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen versehenen nanoskaligen anorganischen Teilchen, die 30 erfindungsgemäß eingesetzt werden können, kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden, nämlich zum einen durch Oberflächenmodifizierung von bereits hergestellten nanoskaligen anorganischen Teilchen und zum anderen durch Herstellung dieser anorganischen nanoskaligen Teilchen unter Verwendung von einer

oder mehreren Verbindungen, die über derartige polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppierungen verfügen. Diese beiden Wege werden weiter unten näher erläutert.

- 5 Bei den organischen polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Oberflächengruppen kann es sich um beliebige, dem Fachmann bekannte Gruppen handeln, die einer radikalischen, kationischen oder anionischen, thermischen oder photochemischen Polymerisation oder einer thermischen oder photochemischen Polykondensation (gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Initiators bzw. Katalysators) 10 zugänglich sind. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Oberflächengruppen, die über eine (Meth)acryl-, Allyl-, Vinyl- oder Epoxygruppe verfügen, wobei (Meth)acryl- und Epoxygruppen besonders bevorzugt werden. Bei den polykondensationsfähigen Gruppen wären vor allem Hydroxy-, Carboxy- und Aminogruppen zu nennen, mit deren Hilfe Ether-, Ester- und Amidbindungen erhalten werden können.

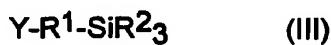
- 15 Erfindungsgemäß bevorzugt ist es auch, daß die an den Oberflächen der nanoskaligen Teilchen vorhandenen organischen Gruppierungen, die die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen umfassen, ein relativ niedriges Molekulargewicht aufweisen. Insbesondere sollte das Molekulargewicht der (rein organischen) 20 Gruppierungen 500 und vorzugsweise 300, besonders bevorzugt 200, nicht übersteigen. Dies schließt selbstverständlich ein deutlich höheres Molekulargewicht der diese Gruppierungen umfassenden Verbindungen (Moleküle) nicht aus (z.B. 1000 und mehr).

- Wie bereits oben erwähnt, können die polymerisierbaren/polykondensierbaren 25 Oberflächengruppen prinzipiell auf zwei Wegen bereitgestellt werden. Wird eine Oberflächenmodifizierung bereits hergestellter nanoskaliger Teilchen durchgeführt, eignen sich zu diesem Zweck alle (vorzugsweise niedermolekularen) Verbindungen, die zum einen über eine oder mehrere Gruppen verfügen, die mit auf der Oberfläche der nanoskaligen Feststoffteilchen vorhandenen (funktionellen) Gruppen (wie beispielsweise 30 OH-Gruppen im Falle von Oxiden) reagieren oder zumindest wechselwirken können, und zum anderen mindestens eine polymerisierbare/polykondensierbare Gruppe aufweisen. Somit können die entsprechenden Verbindungen z.B. sowohl kovalente als auch ionische (salzartige) oder koordinative (Komplex)-Bindungen zur Oberfläche der

nanoskaligen Feststoffteilchen ausbilden, während unter den reinen Wechselwirkungen beispielhaft Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals-Wechselwirkungen zu nennen wären. Bevorzugt wird die Ausbildung von kovalenten und/oder koordinativen Bindungen. Konkrete Beispiele für zur

5 Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen heranziehbare organische Verbindungen sind beispielsweise ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure,  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen (z.B.  $\beta$ -Diketone oder  $\beta$ -Carbonylcarbonsäuren) mit polymerisierbaren Doppelbindungen, ethylenisch ungesättigte Alkohole und Amine, Epoxide und dergleichen. Erfindungsgemäß 10 besonders bevorzugt als derartige Verbindungen werden - insbesondere im Fall von oxidischen Teilchen - hydrolytisch kondensierbare Silane mit mindestens (und vorzugsweise) einem nicht hydrolysierbaren Rest, der über eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder einen Epoxidring verfügt. Vorzugsweise weisen derartige Silane die allgemeine Formel (III) auf:

15



worin Y für  $CH_2=CR^3-COO$ ,  $CH_2=CH$  oder Glycidyloxy steht,  $R^3$  Wasserstoff oder Methyl darstellt,  $R^1$  ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 20 bis 6 Kohlenstoffatomen, ist, der gegebenenfalls eine oder mehrere Heteroatomgruppierungen (z.B. O, S, NH) enthält, die benachbarte Kohlenstoffatome voneinander trennen, und die Reste  $R^2$ , gleich oder verschieden voneinander, die in der allgemeinen Formel (I) für X genannten Gruppen sind und insbesondere aus Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy- und Alkylcarbonylgruppen sowie Halogenatomen (insbesondere F, Cl 25 und/oder Br) ausgewählt sind.

Vorzugsweise sind die Gruppen  $R^2$  identisch und ausgewählt aus Halogenatomen, C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppen (z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), C<sub>6-10</sub>-Aryloxygruppen (z.B. Phenoxy), C<sub>1-4</sub>-Acyloxygruppen (z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und C<sub>2-30</sub> 10-Alkylcarbonylgruppen (z.B. Acetyl). Besonders bevorzugte Reste  $R^2$  sind C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppen und insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Beim Rest R<sup>1</sup> handelt es sich vorzugsweise um eine Alkylengruppe, insbesondere um eine solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylen, Propylen, Butylen und Hexylen. Wenn Y für CH<sub>2</sub>=CH steht, bedeutet R<sup>1</sup> vorzugsweise Methylen und kann in 5 diesem Fall auch eine bloße Bindung bedeuten.

Vorzugsweise stellt Y CH<sub>2</sub>=CR<sup>3</sup>-COO (wobei R<sup>3</sup> vorzugsweise CH<sub>3</sub> ist) oder Glycidyloxy dar. Dementsprechend sind besonders bevorzugte Silane der allgemeinen Formel (I) (Meth)acryloyloxyalkyltrialkoxy silane wie z.B. 3-Methacryloyloxypropyl-10 tri(m)ethoxysilan und Glycidyloxyalkyltrialkoxy silane wie beispielsweise 3-Glycidyl-oxypropyli(m)ethoxysilan.

Erfolgt bereits die Herstellung der nanoskaligen anorganischen Teilchen unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen, die über polymerisierbare/15 polykondensierbare Gruppen verfügen, kann von einer nachträglichen Oberflächenmodifizierung abgesehen werden (obwohl diese selbstverständlich als zusätzliche Maßnahme möglich ist).

Die in situ-Herstellung von nanoskaligen anorganischen Sol- und/oder Feststoffteilchen 20 mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Oberflächengruppen sei im folgenden am Beispiel von SiO<sub>2</sub>-Teilchen erläutert. Zu diesem Zweck können die SiO<sub>2</sub>-Teilchen z.B. nach dem Sol-Gel-Prozeß unter Verwendung mindestens eines hydrolytisch polykondensierbaren Silans mit mindestens einer polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppe hergestellt werden. Als derartige Silane eignen sich 25 beispielsweise die oben bereits beschriebenen Silane der allgemeinen Formel (I) ohne nicht-hydrolysierbare Substituenten. Hierbei können auch Silane eingesetzt werden, die über eine (nicht-hydrolysierbare) Kohlenwasserstoffgruppe ohne jegliche funktionelle Gruppe verfügen, wie beispielsweise Methyl- oder Phenyltrialkoxy silane. Insbesondere dann, wenn eine leicht zu reinigende (easy to clean) Oberfläche der Schicht gewünscht 30 wird, kann es empfehlenswert sein, eine gewisse Menge (z.B. bis zu 60 und insbesondere bis zu 50 Molprozent auf der Basis aller eingesetzten Silane) von obengenannten Silanen mit fluorhaltigen (nicht-hydrolysierbaren) Resten einzusetzen.

Ein (zusätzlicher) Bestandteil der nanoskaligen Sol- und/oder Feststoffteilchen enthaltenen Masse kann beispielsweise auch mindestens eine monomere oder oligomere Spezies sein, die über mindestens eine Gruppe verfügt, die mit den an der Oberfläche 5 der nanoskaligen Teilchen vorhandenen polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen reagieren (polymerisieren bzw. polykondensieren) kann. Als derartige Spezies seien z.B. Monomere mit einer polymerisierbaren Doppelbindung wie beispielsweise Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Styrol, Vinylacetat und Vinylchlorid genannt. Bezuglich weiterer Einzelheiten zu den nanoskaligen Feststoffteilchen, den monomeren 10 oder oligomeren Spezies und zusätzlich einsetzbarer Additive wird auf die DE-A-19746885 verwiesen, auf die vollinhaltlich Bezug genommen wird. Des weiteren können insbesondere die vorstehend für die Beschichtungszusammensetzung aufgeführten Additive auch bei der nanoskaligen Feststoffteilchen enthaltenden Masse eingesetzt 15 werden. Auch die dort für die Additive aufgeführten konkreten Beispiele können für die Deckschicht verwendet werden.

Die nanoskalige Teilchen enthaltende Masse wird bevorzugt naßchemisch auf die Grundschicht aufgebracht. Die Masse liegt daher bevorzugt in Form eines Sols beziehungsweise in Form einer noch fließfähigen Masse (Suspension) vor. Der flüssige 20 Bestandteil dieser Masse setzt sich zum Beispiel aus Wasser und/oder (vorzugsweise mit Wasser mischbarem) organischen Lösungsmittel und/oder Verbindungen, die im Zuge der Herstellung der nanoskaligen Teilchen oder deren Oberflächenmodifizierung eingesetzt oder erzeugt wurden (z.B. Alkoholen im Falle von Alkoxy silanen), zusammen. Gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte geeignete organische Lösungsmittel sind zum 25 Beispiel Alkohole, Ether, Ketone, Ester, Amide und dergleichen. Hierfür sei auf die oben genannten Lösungsmittel verwiesen. Neben dem Lösungsmittel enthält die nanoskalige Teilchen enthaltende Masse in einer bevorzugten Ausführungsform außer gegebenenfalls einzusetzenden, ebenfalls bereits vorstehend aufgeführten Polymerisationsinitiatoren keine weiteren Additive.

30

Bei dem zu beschichteten Substrat kann es sich z. B. um ein Substrat aus Metall, Leichtmetall, Glas, Keramik, Glaskeramik, Kunststoff, Holz oder Papier handeln. Das Substrat kann jede beliebige Form, z.B. als Platte, Folie, Scheibe oder eine unregelmäßige

Form, aufweisen. Da ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung darin besteht, daß abriebfeste Diffusionssperrschichten erhalten werden können, ohne daß hohe Temperaturen eingesetzt werden müssen, ist die Erfindung naturgemäß für thermisch empfindliche Substrate besonders geeignet. Hierzu zählen insbesondere Substrate aus

- 5 Kunststoff. Beispiele für Kunststoff-Substrate sind Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylat, wie Polymethylmethacrylat und Polymethylacrylat, Polyvinylbutyral, Polycarbonat, Polyurethane, ABS-Copolymere oder Polyvinylchlorid. Da die erfindungsgemäßen Beschichtungssysteme auch ohne weiteres transparent hergestellt werden können, sind transparente Substrate, insbesondere Kunststoff, bevorzugt.
- 10 Selbstverständlich kann das Beschichtungssystem auch für thermisch nicht empfindliche Subrate verwendet werden.

Das Substrat kann auf die übliche Weise vorbehandelt werden, z. B. um eine Reinigung, eine Entfettung, einen Korrosionsschutz, eine Glättung oder eine bessere Haftung mit 15 der Beschichtung zu erreichen. Das Substrat kann z.B. mit einer Unterschicht versehen oder mit einem üblichen Primer, wie Silane oder Aminosilane, mittels Ar/O<sub>2</sub>-Plasma oder Corona-Entladung oder geeigneter Bestrahlungsverfahren vorbehandelt werden.

Sowohl die Beschichtungszusammensetzung für die Grundsicht als auch die Masse 20 für die Deckschicht(en) werden bevorzugt naßchemisch, insbesondere in Form eines Sols, auf das Substrat aufgetragen. Sie können auf jede übliche Weise aufgetragen werden, z.B durch Spritzen, Sprühen, Gießen, Streichen, Elektrotauchen, Tauchen oder durch Schleuder- oder Flutbeschichtung. Die Grundsicht weist bevorzugt eine Trockenschichtdicke im Bereich von 1 - 50 µm, bevorzugt 3 - 30 µm, und insbesondere 25 5 - 10 µm auf. Die oder jede Deckschicht weist bevorzugt eine Trockenschichtdicke im Bereich von 100 - 1000 nm, bevorzugt 150 - 500 nm, und insbesondere 200 - 300 nm auf.

Die Beschichtungszusammensetzung für die Grundsicht wird so ausgewählt, daß eine 30 harte Grundsicht gebildet wird. Die Härte von Beschichtungen kann auf verschiedene Weise bestimmt werden, z. B. durch Ritzprüfung. Standardisierte Methoden sind z.B. in oben genannter Literaturstelle von Ullmann angegeben. Unter einer harten Grundsicht

wird hierbei vorzugsweise eine Grundsicht verstanden, die zumindest die gleiche Härte, bevorzugt eine höhere Härte, aufweist als das zu beschichtende Substrat.

Die Beschichtungszusammensetzung für die Grundsicht wird nach dem Auftragen 5 solchen Bedingungen ausgesetzt werden, daß zwar eine Trocknung und/oder eine vollständige oder partielle Polymerisation oder Härtung stattfinden kann, es wird aber so gearbeitet, daß die Grundsicht noch reaktive Oberflächengruppen enthält.

10 Im Falle einer partiellen Polymerisation und/oder Härtung der Grundsicht kann die Beschichtungszusammensetzung, etwa nach einem Ablüften, z. B. thermisch oder photolytisch behandelt werden, um ein Antrocknen und/oder Anhärten zu erreichen. Die Randbedingungen, z.B. Temperatur, Strahlungsmenge oder Dauer der Behandlung, sind aber so zu wählen, daß die Grundsicht noch reaktive Gruppen enthält. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, die aufgetragene Grundsicht bei einer Temperatur in einem 15 Bereich von Raumtemperatur bis nicht über 100°C, bevorzugt nicht über 85°C, insbesondere nicht über 70 °C getrocknet wird.

20 Im Falle einer vollständigen Polymerisation und/oder Härtung der Grundsicht wird diese zur Erzeugung reaktiver Oberflächengruppen nachbehandelt, z.B. durch Flamm-, Plasma-, Corona-, Oxidations- oder Reduktionsbehandlung oder Primer-Beschichtung.

Bei den reaktiven Gruppen handelt es sich um Gruppen, über die eine weitere 25 Polymerisation oder Härtung möglich ist. Bezuglich dieser reaktiven Gruppen wird auf die bezüglich der Materialien für die Beschichtungen genannten funktionellen Gruppen verwiesen. Zu diesen reaktiven Gruppen gehören insbesondere auch die in den Beschichtungszusammensetzungen auf Basis der anorganischen oder organisch 30 modifizierten Verbindungen noch enthaltenen hydrolysierbaren Gruppen (z.B. M-OAlkyl, M Glas- oder Keramik-bildendes Element wie Si) und die nach Hydrolyse sich ergebenden Hydroxylgruppen (z.B. M-OH, M Glas- oder Keramik-bildendes Element wie Si), die noch nicht, z.B. zu Siloxangruppen, kondensiert wurden. Über diese Gruppen kann dann eine weitere Kondensation erfolgen. Beispiele bevorzugt vorhandener reaktiver Gruppen sind Hydroxylgruppen, hydrolysierbare Gruppen an Glas- oder Keramik-bildenden Elementen (z.B. M-OAlkyl, M-OH), Epoxidgruppen und

(Meth)acryloxygruppen. Durch die reaktiven Gruppen liegt auch eine ausreichende Reaktivität zur Erreichung einer ausreichenden Haftung der Deckschicht vor.

Auf die noch reaktive Oberflächengruppen aufweisende Grundschicht wird dann die 5 nanostrukturierte Deckschicht aufgebracht und anschließend gehärtet oder wärmebehandelt. Die Härtung kann z.B. thermisch oder photochemisch erfolgen. Zu den möglichen Härtungsverfahren wird auf die bei der Grundschicht beschriebenen Verfahren verwiesen. Dabei wird angenommen, daß es auch zu Vernetzungsreaktionen zwischen den nanoskaligen Teilchen über gegebenenfalls vorhandene polymerisierbare/ 10 polykondensierbare Oberflächengruppen kommt. Insbesondere bei Einsatz von nanoskaligen Teilchen ohne polymerisierbare/polykondensierbare Oberflächengruppen wird eine Wärmebehandlung durchgeführt. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird davon ausgegangen, daß es dabei zu Verknüpfungsreaktionen (z.B. über noch vorhandene Silanolgruppen) oder Verdichtungsreaktionen kommt. Natürlich kann es bei 15 der Wärmebehandlung auch zu Härtungsreaktionen kommen.

Die thermische Härtung oder die Wärmebehandlung erfolgt z.B. bei Temperaturen von nicht mehr als 200°C, bevorzugt 60 bis 160°C, besonders bevorzugt 120 bis 130°C. Es sind also Temperaturbereiche möglich, die weit unterhalb der Temperaturen liegen, die 20 gewöhnlich zur Verdichtung oder Sinterung für notwendig erachtet werden (üblicherweise mindestens 450°C). Trotzdem werden außergewöhnlich abriebfeste Diffusions- sperrsichten erhalten. Dies ist umso erstaunlicher, da durch direktes Auftragen von nanoskalige Teilchen enthaltende Massen auf ein Substrat keine geeigneten Beschichtungen erhalten werden können. Es wird vermutet, daß auch 25 Wechselwirkungen zwischen den noch vorhandenen reaktiven Gruppen der Beschichtungsmasse und den reaktiven Gruppen in der für die Deckschicht eingesetzte Masse eine Rolle spielen, z.B. indem sie zu die Haftung verbessernden Bindungen zwischen den Schichten führen.

30 Es wurde festgestellt, daß die Permeationsrate von Gasen deutlich erniedrigt wird. Die mit einem Taber Abraser nach 1000 Zyklen festgestellten Abriebwerte, gemessen als Streulichtverlust in %, betragen teilweise nicht mehr als 1%. Demgegenüber ergeben

sich bei Glas Streulichtverluste von 1,5%, bei transparenten Kunststoffen von 30 - 60% und bei üblichen Hartschichten von 3 - 20%.

Das erfindungsgemäße abriebfeste Diffusionssperrschichtsystem auf dem Substrat  
5 eignet sich als Schutzschicht für beliebige Substrate. Anwendungsgebiete sind  
Beschichtungen für Maschinen, Fußböden, Bauteile, Instrumente, Rotoren,  
Gebrauchsgegenstände, Bedienungselemente, Glas, Materialien aus transparentem  
Kunststoff, Verscheibungen, Displays, Trinkgefäße, Leichtmetalle, Möbel, Schmuck,  
sowie beim Fahrzeugbau und beim Innenausbau.

10

### Beispiele

#### Beispiel 1: Herstellung eines SiO<sub>2</sub>-Sols für die Deckschicht

15

98,87 g Tetraethoxysilan (TEOS) werden mit 63,83 g Ethanol zu einer Lösung A  
gemischt. Daneben werden 63,83 g Ethanol, 72,50 g deionisiertes Wasser und 1,38 g  
HCl (37%ig) zu einer Lösung B gemischt. Beim Mischen der Lösungen A und B entsteht  
unter Erwärmung auf 30 - 40°C ein Sol, das 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt und dann  
20 bei -20°C gelagert wird.

Unmittelbar vor der Applikation wird das Sol mit Ethanol auf einen Feststoffgehalt von 3  
Gew.-% verdünnt.

25

#### Beispiel 2: Herstellung eines oberflächenmodifizierten SiO<sub>2</sub>-Sols für die Deckschicht

Zur Herstellung eines alkoholischen 5,1 gew.-%igen SiO<sub>2</sub>-Sols wurden 247 g  
Tetraethoxysilan (TEOS) mit 76 g Ethanol in HCl-saurer Lösung (76 g Ethanol + 76 g  
30 bidestilliertes H<sub>2</sub>O + 5,8 g HCl, 37%ig in Wasser) hydrolysiert und kondensiert.  
Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS) wurde in einem Gewichtsverhältnis von  
SiO<sub>2</sub>:GPTS von 4:1 dazugegeben und das Sol wurde 5 h bei 50°C gerührt. Alternativ

kann anstelle von Glycidyloxypropyltrimethoxsilan Methacryloxypropyltrimethoxy-silan (MPTS) in einem entsprechenden Gewichtsverhältnis eingesetzt werden.

5 Beispiel 3: Herstellung eines SiO<sub>2</sub>-Sols für die Deckschicht

Zur Herstellung eines 3 gew.-%igen SiO<sub>2</sub>-Sols werden 1,95 g Kieselgel („Levasil 200S/30“ von Bayer), 43,35 g Ethanol und 3,00 g Tetraethoxysilan (TEOS) gemischt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt.

10

Beispiel 4: Herstellung eines CeO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub>-Sols für die Deckschicht

Zur Herstellung eines 10 gew.-%igen CeO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub>-Sols werden 25 g Ethanol, 10,0 g einer 20 gew.-%igen Ceroxid-Suspension und 5,0 g Tetraethoxysilan (TEOS) gemischt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Beispiel 5: Herstellung eines TiO<sub>2</sub>-Sols für die Deckschicht

20

Zur Herstellung eines nanopartikulären TiO<sub>2</sub>-Sols wurden 2,1 g Tetraisopropyl-orthotitanat zu einem Gemisch von Isopropanol, 0,981 g konz. HCl (37 Gew.-% in Wasser) und 0,105 g H<sub>2</sub>O gegeben und es wurde 24 h bei 25°C gerührt. Danach wurden 2 g MPTS zu 200 g TiO<sub>2</sub>-Sol gegeben und unter Rückfluß 5 h bei 50°C gerührt. Ein Teil des Isopropanols (10 g) wurde im Vakuum abdestilliert und 14 g 2-Isopropoxyethanol und der Photostarter UVI® 6974 (Union Carbide) wurden dazugegeben. Alternativ kann anstelle von MPTS die gleiche Menge an GPTS eingesetzt werden.

30

**Beispiel 6: Herstellung der Beschichtungssystems****Applikation der Primerlösung**

5

PC-Platten (Makrolon 3103) der Größe 10 x 10 cm<sup>2</sup> wurden als Substrat eingesetzt. Die Primerlösung (2 Gew.-%  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxsilan in Isopropanol) wurde mittels Schleuderbeschichtung (Bedingungen: Auftragvolumen: 3 ml; Schleudergeschwindigkeit: 1500 U/min; Beschleunigung: 05; Dauer: 10 s) aufgetragen. Die Aushärtung erfolgt bei 10 130°C (30 min) im Umlufttrockenschrank.

**Applikation der harten Grundschicht**

Nach der Applikation des Primers wurde ein Hartbeschichtungssystem auf Basis von 15 hydrolysierbaren Epoxysilanen ebenfalls mittels Schleuderbeschichtung (Bedingungen: Auftragvolumen: 4 ml; Schleudergeschwindigkeit: 600 U/min; Beschleunigung: 05; Dauer 10 s) aufgetragen. Anschließend erfolgt ein Anhärten dieser Grundschicht bei 80°C (5 min) im Umlufttrockenschrank.

**20 Applikation der Deckschicht**

Nachdem die Grundschicht aufgebracht worden war, wurde ein Beschichtungssol für die Deckschicht ebenfalls mittels Schleuderbeschichtung aufgetragen (Bedingungen: Auftragvolumen: 3 ml; Schleudergeschwindigkeit: 1500 U/min; Beschleunigung: 05; 25 Dauer 10 s). Anschließend erfolgte der Aushärtevorgang. Dieser wurde bei 130°C (2 h) im Umlufttrockenschrank durchgeführt.

**Charakterisierung der Schichten**

30 Man erhält Schichtsysteme, deren Haftung nach Gitterschnitt-/Tapetest (DIN 53151 bzw. DIN 58196-K2) sehr gut ist (GT/TT = 0/0). Der Streulichtverlust nach 1000 Zyklen Taber Abraser Test (DIN 52347 / Abriebräder CS-10F / Last 2 x 500 g / Höhe Saugrüssel: 3mm) beträgt zwischen 1 und 3%. (Diese Werte beziehen sich auf verschiedene Proben,

die von verschiedenen Personen an verschiedenen Tagen hergestellt wurden, um eine statistische Absicherung zu erhalten). Die Schichtdicke (trocken) der aufgebrachten Hartschicht beträgt etwa 5 µm. Die Schichtdicke (trocken) der Deckschichten, gemessen mit einem Profilometer, betragen ungefähr 200 bis 300 nm beträgt.

5

Die Messung der Diffusionsraten erfolgte mit einem Permatran-W 3/31 der Fa. Mocon bei 25°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit. Die Diffusionsraten von Wasserdampf liegen z.T. bis zu 20% unter den Diffusionsraten der nicht beschichteten Folien.

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Substrat mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem, umfassend

5       eine harte Grundschicht, die eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen enthält, und  
10      eine nanostrukturierte Deckschicht, die erhältlich ist durch Auftragen einer nanoskalige Sol- und/oder Feststoffteilchen enthaltenden Masse auf die noch reaktive Oberflächengruppen aufweisende Grundschicht und anschließende Wärmebehandlung oder Härtung.

2. Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundschicht eine Trockenschichtdicke von 1 bis 50 µm aufweist.

15     3. Substrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Deckschicht eine oder mehrere weitere nanostrukturierte Deckschichten aufgebracht sind.

20     4. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die oder jede Deckschicht eine Trockenschichtdicke von 100 bis 1000 nm aufweist.

25     5. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus nanoskaligen anorganischen Sol- und/oder Feststoffteilchen hergestellt worden ist, die polymerisierbare und/oder polykondensierbare Oberflächengruppen aufweisen.

30     6. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung für die Grundschicht ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltenes Polykondensat aus

(A)     einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)

$R_aSiX(4-a)$  (I)

worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare

5 Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 40 Stoffmengen-% der Silane a größer 0 ist, oder einem davon abgeleiteten Oligomer, und

(B) 10 gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von Glas- oder Keramik-bildenden Elementen

umfaßt.

7. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die 15 Beschichtungszusammensetzung für die Grundsicht ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltenes Polykondensat auf Basis von mindestens einem Silan, das an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweist, und gegebenenfalls einen Härtungskatalysator, ausgewählt aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkon oder Aluminium, umfaßt.

20

8. Verfahren zur Herstellung eines Substrats mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Substrat

25

a) eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen aufbringt und unter solchen Bedingungen härtet oder polymerisiert sowie gegebenenfalls nachbehandelt, daß noch reaktive Oberflächengruppen vorhanden sind, und auf diese Grundsicht

30

b) eine nanoskalige Sol- und/oder Feststoffteilchen enthaltende Masse aufbringt und zu einer Decksicht härtet oder wärmebehandelt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Substrat vor Aufbringen der Grundsicht mit einem Primer behandelt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundschicht nach dem Auftragen bei einer Temperatur von nicht über 100 °C getrocknet wird.
- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Deckschicht thermisch oder photochemisch härtet.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Mai 2001 (03.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/30922 A3**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B05D 7/00**
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/10589**
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Oktober 2000 (27.10.2000)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 52 040.2 28. Oktober 1999 (28.10.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH** [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43, 66123 Saarbrücken (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MENNIG, Martin** [DE/DE]; Mittelstrasse 5, 66287 Querschied (DE). **OLIVEIRA, Peter, W.** [DE/DE]; Nauwieser Strasse 40, 66111 Saarbrücken (DE). **SCHMIDT, Helmut** [DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).
- (74) Anwalt: **BARZ, Peter**; Kaiserplatz 2, 80803 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 10. Januar 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUBSTRATE COMPRISING AN ABRASION-RESISTANT DIFFUSION BARRIER LAYER SYSTEM

(54) Bezeichnung: SUBSTRAT MIT EINEM ABRIEFESTEN DIFFUSIONSSPERRSCHICHTSYSTEM

**WO 01/30922 A3**

(57) **Abstract:** The invention relates to a substrate, comprising an abrasion-resistant diffusion barrier layer system. Said system consists of a hard base layer which contains a coating composition based on compounds that can be thermally or photochemically cured to a polymer or compounds that can be polymerized and a nanostructured cover layer which can be obtained by the application of a nanoscalar mass containing sol and/or solid particles to the base layer that still has reactive surface groups and by subsequent thermal treatment or curing. The coating system is characterised by a high resistance to abrasion and a diffusion barrier action and is particularly suitable for use as a protective layer for synthetic substrates.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein Substrat mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem beschrieben, umfassend eine harte Grundschicht, die eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen enthält, und eine nanostrukturierte Deckschicht, die erhältlich ist durch Auftragen einer nanoskaligen Sol- und/oder Feststoffteilchen enthaltenden Masse auf die noch reaktive Oberflächengruppen aufweisende Grundschicht und anschließende Wärmebehandlung oder Härtung. Das Beschichtungssystem zeichnet sich aus durch gute Abriebfestigkeit und Diffusionssperrwirkung. Es eignet sich insbesondere als Schutzschicht für Kunststoffsubstrate.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. Application No  
PCT/EP 00/10589

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B05D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 45502 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ; JONSCHEK GERHARD (DE); MENNIG MARTIN () 15 October 1998 (1998-10-15) page 2, line 1 - line 4 page 3, line 4 - line 22 page 6, line 27 -page 7, line 18 —	1-6,8-11
P,X	DE 198 23 732 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 2 December 1999 (1999-12-02)	1,3-6, 8-11
P,Y	column 1, line 43 -column 2, line 1 column 3, line 64 -column 4, line 37 column 7, line 41 - line 51 — -/-	7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 2001

Date of mailing of the international search report

18/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Slembrouck, I

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. .ai Application No  
PCT/EP 00/10589

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	DE 198 57 316 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 15 June 2000 (2000-06-15)	1
Y, P	page 2, line 24 - line 39 page 4, line 37 - line 38 page 6, line 9 - line 19 claim 1 ---	7
P, X	DE 198 57 317 A (BSH BOSCH SIEMENS HAUSGERAETE ;INST NEUE MAT GEMEIN GMBH (DE)) 15 June 2000 (2000-06-15) page 5, line 46 - line 52 claim 1 ---	1
A	WO 95 13249 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;JONSCHEK GERHARD (DE); MENNIG MARTIN () 18 May 1995 (1995-05-18) zitiert, weil W09845502 sich auf dieses Dokument bezieht. claims 1,8 ----	1-6,8-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Interr. Application No

PCT/EP 00/10589

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9845502 A	15-10-1998	DE	19714949 A	15-10-1998
		AU	7523498 A	30-10-1998
		CN	1252107 T	03-05-2000
		EP	0973958 A	26-01-2000
		HU	0001688 A	28-09-2000
		TR	9902502 T	21-04-2000
		US	6162498 A	19-12-2000
DE 19823732 A	02-12-1999	WO	9961383 A	02-12-1999
		EP	1089946 A	11-04-2001
DE 19857316 A	15-06-2000	WO	0035599 A	22-06-2000
DE 19857317 A	15-06-2000	AU	1976800 A	03-07-2000
		WO	0036034 A	22-06-2000
WO 9513249 A	18-05-1995	DE	4338360 A	11-05-1995
		DE	59405731 D	20-05-1998
		EP	0729442 A	04-09-1996
		JP	9504768 T	13-05-1997
		US	5731091 A	24-03-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

intern eines Aktenzeichen

PCT/EP 00/10589

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 B05D7/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 45502 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ; JON SCHKER GERHARD (DE); MENNIG MARTIN () 15. Oktober 1998 (1998-10-15) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 4 Seite 3, Zeile 4 - Zeile 22 Seite 6, Zeile 27 -Seite 7, Zeile 18 ----	1-6,8-11
P,X	DE 198 23 732 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 2. Dezember 1999 (1999-12-02)	1,3-6, 8-11 7
P,Y	Spalte 1, Zeile 43 -Spalte 2, Zeile 1 Spalte 3, Zeile 64 -Spalte 4, Zeile 37 Spalte 7, Zeile 41 - Zeile 51 ----	-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
---	---

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
8. Juni 2001	18/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Stembrouck, I
---	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr.   Altenzeichen  
PCT/EP 00/10589

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	DE 198 57 316 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 15. Juni 2000 (2000-06-15)	1
Y, P	Seite 2, Zeile 24 - Zeile 39 Seite 4, Zeile 37 - Zeile 38 Seite 6, Zeile 9 - Zeile 19 Anspruch 1 ----	7
P, X	DE 198 57 317 A (BSH BOSCH SIEMENS HAUSGERÄTE ;INST NEUE MAT GEMEIN GMBH (DE)) 15. Juni 2000 (2000-06-15) Seite 5, Zeile 46 - Zeile 52 Anspruch 1 ----	1
A	WO 95 13249 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;JONSCHEKER GERHARD (DE); MENNIG MARTIN () 18. Mai 1995 (1995-05-18) zitiert, weil W09845502 sich auf dieses Dokument bezieht. Ansprüche 1,8 ----	1-6,8-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 00/10589

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9845502 A	15-10-1998	DE	19714949 A	15-10-1998
		AU	7523498 A	30-10-1998
		CN	1252107 T	03-05-2000
		EP	0973958 A	26-01-2000
		HU	0001688 A	28-09-2000
		TR	9902502 T	21-04-2000
		US	6162498 A	19-12-2000
DE 19823732 A	02-12-1999	WO	9961383 A	02-12-1999
		EP	1089946 A	11-04-2001
DE 19857316 A	15-06-2000	WO	0035599 A	22-06-2000
DE 19857317 A	15-06-2000	AU	1976800 A	03-07-2000
		WO	0036034 A	22-06-2000
WO 9513249 A	18-05-1995	DE	4338360 A	11-05-1995
		DE	59405731 D	20-05-1998
		EP	0729442 A	04-09-1996
		JP	9504768 T	13-05-1997
		US	5731091 A	24-03-1998